第27卷 第3期 腐蚀科学与防护技术 Vol.27 No.3
2015年5月 CORROSION SCIENCE AND PROTECTION TECHNOLOGY May 2015

海水温度对Al-Zn-Ga-Si低电位牺牲阳极性能的影响

曲本文[1,2] 马 力[2] 闫永贵[2] 李威力[2]

1. 青岛科技大学 机电工程学院 青岛 266061;
2. 海洋腐蚀与防护重点实验室 中国船舶重工集团公司第七二五研究所 青岛 266101

摘要：采用恒电流实验评价了Al-Zn-Ga-Si牺牲阳极在不同温度海水中的电化学性能，并利用电化学阻抗谱研究了其电化学行为，探讨了温度对阳极活化溶解的影响机制。结果表明：随着海水温度的降低，阳极的开路电位和工作电位均呈正移趋势，但工作电位在−0.770~−0.850 V之间。在低温下阳极的溶解性能变差，呈不同程度的局部腐蚀溶解，原因是温度降低影响了阳极表面活化溶解点产生的活化金属离子的扩散。

关键词：Al合金 低电位 牺牲阳极 电化学性能

中图分类号：TG172 **文献标识码**：A **文章编号**：1002-6495(2015)03-0259-05

Influence of Temperature on Electrochemical Performance of Low Driving Voltage Al-Zn-Ga-Si Anode in Seawater

QU Benwen[1,2], MA Li[2], YAN Yonggui[2], LI Weili[2]

1. College of Electromechanical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266061, China;

2. State Key Laboratory for Marine Corrosion and Protection, Luoyang Ship Materials Research Institute, Qingdao 266101, China

Abstract: The electrochemical performance of sacrificial anode material Al-Zn-Ga-Si alloy was evaluated by constant current test in seawater at different temperatures, while its electrochemical impedance spectroscopy was investigated by EIS. The results showed that the working potential of the alloy exhibits a tendency of positive shift with the decreasing of seawater temperature, however, which varied from −0.770~−0.850 V (*vs* Ag/AgCl seawater). After electrochemical performance test in seawater at low temperature, the alloy exhibited a surface morphology with characters of localized corrosion, which may be due to that the diffusivity of the dissolved metal ions on anode surface was suppressed.

Key words: Al alloy, low driving voltage, sacrificial anode, electrochemical performance

1 前言

铝阳极由于成本低廉、性能优异而广泛应用于海洋环境中金属材料的腐蚀防护[1,2]。目前，应用于海水环境中钢结构保护的牺牲阳极材料已经比较成熟，但在应用于高强钢腐蚀防护时遇到一些问题。研究表明，高强钢的最佳保护电位范围不宜超过−800 mV (*vs* Ag/AgCl海水)，而传统牺牲阳极的工作电位负于−1.00 V[3,4]，因此采用传统的牺牲阳极会导致其氢脆敏感性的增加，给高强钢结构的安全服役带来潜在危险。为解决上述问题，我们在国外研究[5,6]的基础上，以Ga为主要活化元素，加入Zn和Si

定稿日期：2014-07-05
基金项目：高技术船舶科研项目海洋工程腐蚀防护关键技术资助
作者简介：曲本文，男，1988年生，硕士生
通讯作者：马力，E-mail：mal@sunrui.net，研究方向为金属腐蚀与防护
DOI: 10.11903/1002.6495.2014.083

改善阳极的溶解形貌，开发了在常温下具有较优异性能的低电位铝合金牺牲阳极[7]。

除阳极的成分和熔炼工艺外，阳极服役的环境参数也会对阳极的性能产生影响。如温度、压力、溶解氧、盐度等。研究环境因素对阳极性能的影响规律、探讨阳极对环境的适应性对于阳极的应用有重要意义。关于温度对阳极性能的影响，一般报道较多的是高温下阳极的性能变化，而对于低温时的情况研究的较少。因此，本文在前期工作的基础上,研究了海水温度对低电位牺牲阳极电化学性能的影响规律，并探讨了温度对阳极性能的影响机制。

2 实验方法

实验材料为Al-Zn-Ga-Si低电位铝合金阳极。采用电阻炉熔化铝锭，当温度达到780 ℃时，加入预先称量好的合金元素，其中Si以铝硅合金的形式加入。用石墨棒搅拌均匀，拔渣浇铸成Φ20 mm×600 mm的棒状试样。阳极熔炼完毕采用原子发射光谱分析成份，实际成分 (质量分数，%) 为：Zn 0.8，Ga 0.1，Si 0.8，余量为Al，与设计成份基本一致。

将浇铸好的阳极加工成Φ16 mm×48 mm的圆柱状试样，试样表面经无水乙醇除油，去离子水冲洗，烘干后用精度为10^{-4} g的分析天平称重。试样预留工作面积14 cm^2，其余部分用绝缘胶带涂封。参照GB17848-1999对阳极电化学性能进行评价，实验介质为青岛近海海滨天然海水，阳极工作电流密度为1 mA/cm^2，阴阳极面积比为1∶60，参比电极为饱和甘汞电极，每天测量并记录阳极工作电位，实验周期为240 h。实验结束后，除去试样表面涂封物，并用浓硝酸浸泡试样除去腐蚀产物，用去离子水清洗干净后烘干称重，观察阳极溶解形貌，并计算阳极电容量。为实现温度的控制，实验在低温试验箱中进行，将实验温度分别控制在4、8、12和20 ℃。

将阳极加工成Φ11.3×15 mm的圆柱体，表面光洁度不小于▽7，阳极引线为铜导线，工作面积为1 cm^2，其余部分用环氧树脂涂封。将工作面用水磨砂纸自100目起打磨至1500目，无水乙醇清洗，冷风吹干。电化学测试采用三电极体系，辅助电极为铂铌丝电极，参比电极为带盐桥的饱和甘汞电极。测试系统采用IM6电化学工作站，采用低温实验箱控制海水温度，待开路电位稳定后 (约浸泡3 h) 进行阻抗谱测量，频率范围10^5~10^{-2} Hz，扰动信号为幅值10 mV的正弦波。数据解析采用ZSimpWin软件。

3 结果与讨论

3.1 不同温度海水中阳极电化学性能

表1是低电位阳极在不同温度海水中的电化学性能。图1是阳极在不同温度下的工作电位-时间曲线。可以看出，在不同温度的海水中，阳极的开路电位和工作电位随着海水温度的降低，呈正移趋势，但正移幅度不大，均在−0.770~−0.850 V之间，符合低电位牺牲阳极所要求的工作电位范围。温度不同，阳极电容量无明显差异，均具有较高的效率。

图2是阳极在不同温度下的溶解形貌。观察溶解形貌可知，溶解性能随温度的降低而变差，呈不同程度的孔蚀特征。随着海水温度的降低，阳极表面

表1 阳极在不同温度下的电化学性能

Table 1 Electrochemical performance of anode under different temperatures

Temperature ℃	Open circuit potential / V	Working potential / V	Current efficiency %	Actual capacitance A·h·kg^{-1}	Dissolving morphology
4	−0.777~−0.789	−0.770~−0.785	82.74	2461.51	Uneven dissolving, a small amount of metal particles fall off, product is easy to fall off
8	−0.801~−0.807	−0.781~−0.786	81.45	2417.41	It is more uniform dissolved, more metal particles fall off, product is easy to fall off
12	−0.809~−0.823	−0.784~−0.798	79.33	2363.40	It is more uniform dissolved, more metal particles fall off, product is easy to fall off
20	−0.843~−0.995	−0.805~−0.834	84.67	2517.60	well-distributed dissolve, product is easy to fall off

活化溶解的面积减小，表面溶解方式由较均匀的溶解转变为宽浅型点蚀溶解加晶间腐蚀溶解，在4 ℃时以晶间腐蚀溶解为主，溶解沿着晶界向纵深发展。

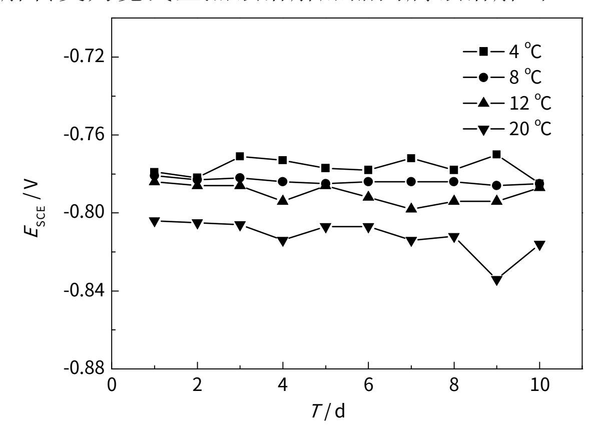


图1 不同温度海水中阳极的平均工作电位-时间曲线

Fig.1 Average potential-time curves of the anode at different seawater temperatures

3.2 不同温度海水中阳极的电化学阻抗谱

图3为阳极在不同温度时在 E_{corr} 下测量的Nyquist图和Bode图。从Nyquist图 (图3a) 可以看出，各温度下的电化学阻抗谱有不太明显的两个容抗弧，其中高-中频段呈现表征阳极表面氧化膜膜阻的容抗弧，容抗弧的幅值随着海水温度降低而明显增大，在20 ℃时中-低频段有明显的扩散控制特征，温度降低扩散控制特征减弱直至消失。Bode图 (图3b) 显示，在低频区，阻抗模值$|Z|$随温度降低而增大；4~16 ℃时有明显的高频相角峰，峰值约68°~72°，表明阳极表面的氧化膜不易被破坏，20 ℃的高频相角峰不明显，阳极表面的氧化膜易被破坏；在10~1 Hz的中-低频段，20 ℃时出现了较明显的表征腐蚀反应的相角峰，表明温度降低，阳极表面的活性

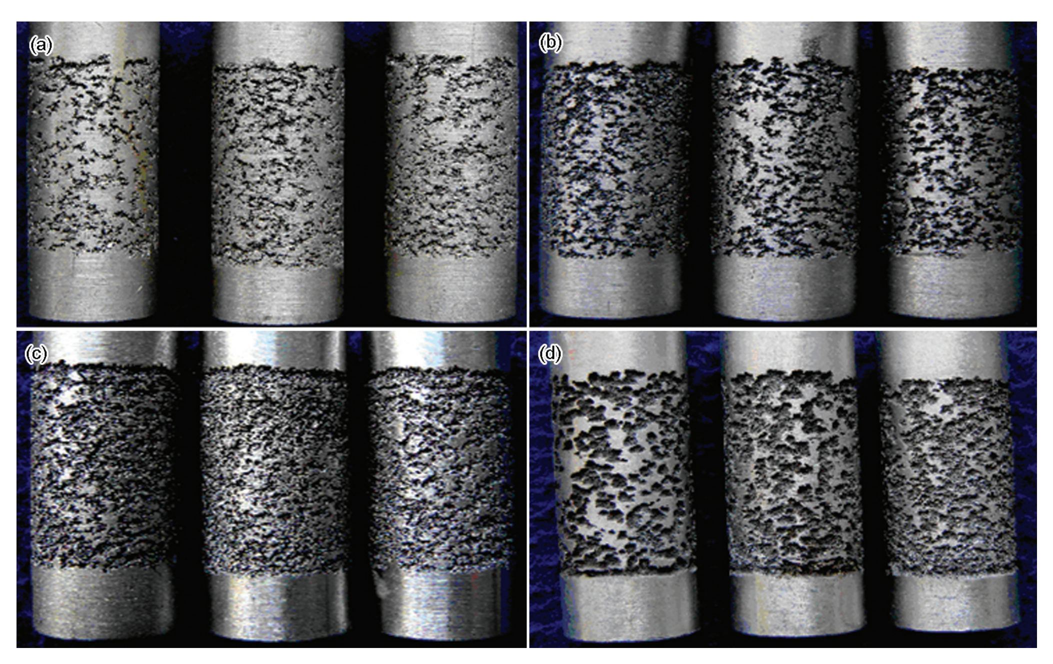


图2 阳极在不同温度海水中的溶解形貌

Fig.2 Morphologies of the anode at 4 ℃ (a), 8 ℃ (b), 12 ℃ (c) and 20 ℃ (d) seawater temperatures

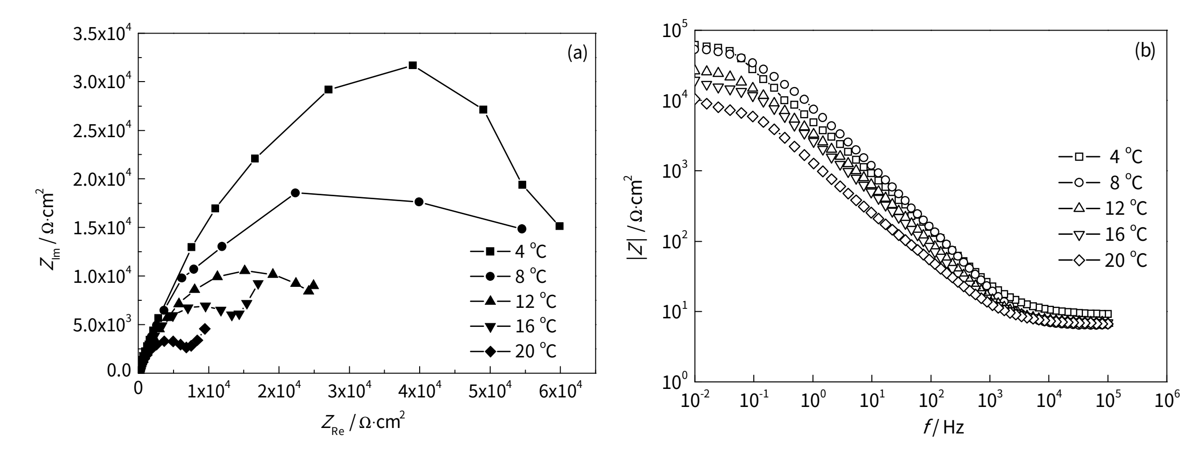
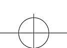


图3 阳极在不同温度海水中的电化学阻抗谱

Fig.3 Nyquist (a) and Bode (b) plots of the anode at different seawater temperatures



降低，溶解变得困难。

阳极活化溶解过程中，阳极表面的氧化膜在电化学阻抗谱上表现为一个高-中频段的容抗弧，由于氧化膜中存在缺陷造成氧化膜不均匀，其表征电容为一非理想电容。阳极表面裸露出基体处进行的腐蚀反应，在电化学阻抗谱上表现为另一个中-低频段的容抗弧。图4给出了相应的电化学等效电路，并解析等效电路组元参数 (见表2)。4和8 ℃时的EIS用图4a解析，其余的用图4b解析。其中 R_s为溶液电阻，Q_f为阳极表面氧化膜非理想电容，有两个表征参数：一个是 Y_0，其量纲是 $W^{-1}\cdot cm^{-2}\cdot s^{-n}$，一个是无量纲指数 n，也称弥散指数，R_f为氧化膜电阻，C_d为溶液介质/阳极基体界面双电层电容，R_t为电荷转移电阻，Z_w为Warburg阻抗。

从容抗弧系数可以看出，随着温度降低，表征阳极表面均匀度的 n值逐渐增大，n值越大，表示阳极表面越趋近于一个纯电容，表明温度越低，阳极表面活化程度变差，阳极表面氧化膜完整，被破坏程度小，阳极的电荷转移电阻 R_t越大，表明在相同的电位下，温度低时电极过程中电荷穿过电极和电解质溶液两相界面的转移过程变得困难，即溶解和扩散速度较小。在温度较高时与温度较低时，阳极表面的氧化膜电阻变化不大，这是由于阳极表面氧化膜并不随温度的降低发生很大变化。电容值 C_d越大，表明阳极表面腐蚀产物覆盖越多，反之越少。低温时 (4和8 ℃)，C_d值很小，而在温度较高时 (12、16和20 ℃)，C_d值则较大，表明阳极表面的点蚀坑处和其余表面有较多的腐蚀产物覆盖[8]，引起了点蚀坑内外的溶液存在浓度差，出现了扩散控制特征。温度越高，表征扩散控制特征的Warburg阻抗 Z_w值越大，表明扩散控制越明显。阳极溶解过程中，电荷转移电阻 R_t变化较大，表明阳极在不同温度下，活化溶解的程度不同。在温度较高时，电荷转移电阻较小，这是由于在较高温度情况下，金属离子扩散较为容易，金属离子在阳极表面进行氧化反应以及回沉的还原反应较容易进行，因此电荷转移电阻值较小，随着海水温度的降低，金属离子的活性降低，阳极表面进行氧化还原的金属离子较少，得失电子的阻力变大，相应的电荷转移电阻变大。

3.3 温度对阳极性能的影响机制

为理解阳极在低温下溶解性能有所降低这一现象发生的原因，从阳极的活化溶解过程入手进行分析，探讨温度对阳极性能的影响机制。根据Reboul等[9]关于铝阳极的溶解-再沉积机理，阳极的活化溶解分为三步。对于本研究中的阳极材料，由于含有Si，其将作为阴极相，使得其周围区域率先溶解，具体分析如下：

第一步：铝合金表面存在未溶解的Si及其他缺陷，造成了阳极表面钝化膜的电位不均匀，形成了表面的微区电位差，溶解首先从这些区域开始。由于铝合金表面未溶解的Si相对于周围基体的电位较正，因此Si周围的表面优先溶解，随着溶解的进行，铝合

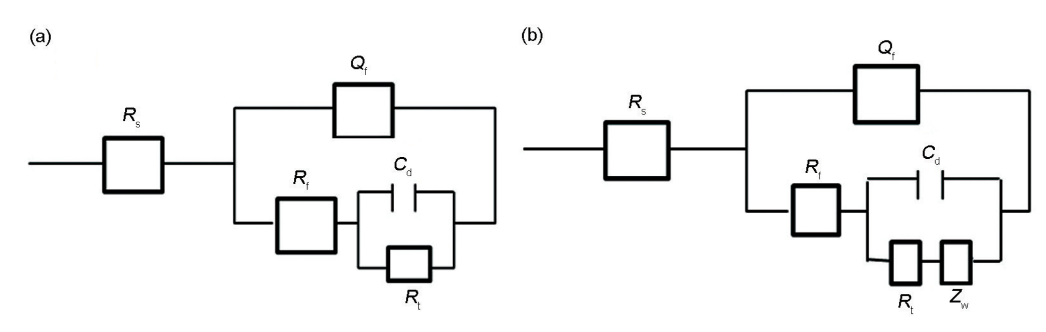


图4 阳极在海水介质中的等效电路

Fig.4 Equivalent circuits of the anode in seawater: (a) 4~8 ℃, (b) 12~20 ℃

表2 阳极在不同温度海水中的电化学等效电路组元参数

Table 2 Electrochemical equivalent circuit component parameters of the anode at different temperatures seawater

T / ℃	R_S / W·cm²	Y_0 / $W^{-1}\cdot cm^{-2}\cdot s^{-n}$	n	R_f / W·cm²	C / F·cm^{-2}	R_t / W·cm²	Z_w / W·cm²·s$^{-1/2}$
4	9.16	3.49×10^{-5}	0.824	5.77×10^{4}	8.88×10^{-6}	1.33×10^{4}	---
8	6.11	5.04×10^{-5}	0.813	4.92×10^{4}	1.65×10^{-5}	5.77×10^{3}	---
12	6.97	4.51×10^{-5}	0.852	1.61×10^{4}	4.05×10^{-5}	7.05×10^{3}	5.26×10^{-4}
16	6.98	5.76×10^{-5}	0.840	1.05×10^{4}	2.23×10^{-5}	3.57×10^{3}	4.43×10^{-4}
20	6.66	1.41×10^{-4}	0.763	7.76×10^{3}	2.29×10^{-5}	8.74×10^{2}	1.31×10^{-3}



金表面的Si从合金表面脱落,露出了新鲜的基体。

第二步:Al及铝固溶体中的合金元素溶解下来,在溶液中氧化生成阳离子 (M=Zn,Ga):

$$Al(M) \rightarrow Al^{3+} + M^{n+} + (n+3)e \qquad (1)$$

由于离子的扩散速度受温度的影响,因此当温度降低时,离子的扩散速度降低,在低温下,已经产生活性溶解的点蚀坑内的金属离子不易扩散到点蚀坑内,只有少量的金属离子可扩散到点蚀坑外,很大一部分溶解的金属离子仍然存在于点蚀坑内,这就使得低温情况下点蚀坑内活性离子的浓度高于温度较高时,点蚀坑内离子浓度升高,使得点蚀坑继续向金属基体扩展。

第三步:合金元素离子由于其电极电位比铝正,因而发生离子交换反应:

$$3M^{n+} + nAl \rightarrow nAl^{3+} + 3M \qquad (2)$$

常温情况下,第三步反应随着第二步反应的进行也可以在其他未活化表面进行,但是由于低温情况下,离子的扩散受到了抑制,活化点产生的金属离子不能有效的扩散到溶液中,导致了其他未活化表面的金属离子浓度较低,因此在其他未溶解表面发生金属离子回沉的几率变小,造成了低温情况下,牺牲阳极表面的溶解性能变差。

第四步:阴极性阳离子 M^{n+}回沉,以孤立的岛状形态分布在氧化膜和基体之间,对二者有机械分割作用,铝氧化膜局部分离,合金电位负移,铝溶解得以继续进行 (与第三步同时进行)。由于环境的温度降低,第二步产生的金属离子扩散到溶液中的数量减少,第三步回沉到未活化表面的金属离子也变少,因此第四步产生的回沉元素也减少。同时随着温度的降低,第四步产生的点蚀坑内部的金属也不容易扩散到其他金属表面,这就造成在低温下即使产生了部分活化点,但是这些活化点也不能像常温时那样在金属表面扩散。因此,阳极的宏观形貌呈局部腐蚀溶解特征。

4 结论

随着海水温度降低,阳极的开路电位、工作电位呈正移趋势,电容量无明显变化,Al-Zn-Ga-Si牺牲阳极在不同实验温度下海水中的工作电位均在−0.770~−0.850 V之间。但其溶解性能随着海水温度的降低而变差,阳极的溶解形貌由温度较高时的均匀溶解,变为低温时的局部腐蚀溶解,其溶解性能有待进一步提高。

阻抗谱测试结果表明,随着海水温度降低,阳极表面的氧化膜电阻 R_f和电荷转移电阻 R_t增大,活化溶解反应进行的难度增加,由于腐蚀产物的机械阻挡作用,温度较高时 Nyquist 图的中-低频段出现了 Warburg 阻抗 Z_w。

温度主要通过影响低电位牺牲阳极中活化点产生的金属离子的扩散来影响阳极的溶解形貌,当温度降低时,点蚀坑内的金属离子活性降低,具有活化作用的金属离子不能有效的扩散到其他未活化金属表面,使得其他表面不能得到有效活化。

参考文献

[1] Reding J T, Newport J J. The influence of alloying elements on aluminum anode in sea water [J]. Mater. Prot., 1966, 5(12): 15

[2] Gurrappa I. Aluminum alloys for cathodic protection [J]. Corros. Prev. Control, 1997, 44(3): 69

[3] Billingham J, Sharp J V. Review of the Performance of High Strength Steels Used Offshore [M]. Health&Safety Executive, 2003: 111

[4] Batt C L, Robinson M J. Cathodic protection requirements for high strength steel [J]. Br. Corros. J., 2002, 37(1): 31

[5] Pautasso J P, Guyader H L, Debout V. Low voltage cathodic protection for high strength steels: Part 1-Definition of a new aluminum galvanic anode material [A]. NACE International Corrosion 1998 [C]. Houston: NACE International, 1998: 725

[6] Lemieux E, Keith E, Lucas E A. Performance evaluation of low voltage anodes for cathodic protection [J]. Corrosion, 2002, 58(1): 16

[7] 闫永贵, 马力, 钱建华. 一种低电位铝合金牺牲阳极 [P]. 200810249622

[8] Venugopal A, Raja V S. Evidence of dissolution-redeposition mechanism in activation of aluminium by indium [J]. Br. Corros. J., 1996, 31(4): 318

[9] Reboul M C, Gimenez P H, Rameau J J. A proposed activation mechanism for Al anodes [J]. Corrosion, 1984, 40: 366